

Walvin Ramiro Córdova Vera

Estudio del funcionamiento de Octosilicato como aditivo en mezclas de caucho reforzadas con sílice

Departamento
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio
Ambiente

Director/es
MEIER, JOHANN GEORG
JULVE SEBASTIÁN, DANIEL JAVIER

EXTRACTO

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

El presente documento es un extracto de la tesis original depositada en el Archivo Universitario.

En cumplimiento del artículo 14.6 del Real Decreto 99/2011, de 28 de enero, por el que se regulan las enseñanzas oficiales de doctorado, los autores que puedan verse afectados por alguna de las excepciones contempladas en la normativa citada deberán solicitar explícitamente la no publicación del contenido íntegro de su tesis doctoral en el repositorio de la Universidad de Zaragoza. Las situaciones excepcionales contempladas son:

- Que la tesis se haya desarrollado en los términos de un convenio de confidencialidad con una o más empresas o instituciones.
- Que la tesis recoja resultados susceptibles de ser patentados.
- Alguna otra circunstancia legal que impida su difusión completa en abierto.



Reconocimiento – NoComercial – SinObraDerivada (by-nc-nd): No se permite un uso comercial de la obra original ni la generación de obras derivadas.

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral [Extracto]

ESTUDIO DEL FUNCIONAMIENTO DE
OCTOSILICATO COMO ADITIVO EN MEZCLAS DE
CAUCHO REFORZADAS CON SÍLICE

Autor

Walvin Ramiro Córdova Vera

Director/es

MEIER, JOHANN GEORG
JULVE SEBASTIÁN, DANIEL JAVIER

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2019



Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza

***“Estudio del funcionamiento de
Octosilicato como aditivo en mezclas de
caucho reforzadas con sílice”.***

Título de la tesis que presenta Walvin Ramiro Córdova
Vera para optar al grado de Doctor por la Universidad de
Zaragoza.

Johann Georg Meier (Director)
Daniel Julve Sebastián (Director)
Miguel Menéndez Sastre (Tutor)

Johann Georg Meier, perteneciente a la División de Materiales y Componentes del Instituto Tecnológico de Aragón (ITAINNOVA), y Daniel Julve Sebastián, perteneciente al Departamento de I+D de Industrias Químicas del Ebro S.A.

INFORMAN:

Que la Memoria, titulada

“Estudio del funcionamiento de Octosilicato como aditivo en mezclas de caucho reforzadas con sílice”

ha sido realizada bajo nuestra dirección en las instalaciones del Instituto Tecnológico de Aragón y de Industrias Químicas del Ebro S.A por Walvin Ramiro Córdova Vera, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Zaragoza, a 16 de febrero de 2019.

Dr. Johann G. Meier

Dr. Daniel Julve Sebastián.

TESIS CON CONTENIDO PROTEGIDO

El objetivo de la tesis es continuar y profundizar en la investigación sobre el uso de silicatos laminares hinchados como aditivo en un compuesto de banda de rodadura de neumático ligero, con el objetivo de mejorar sus propiedades finales y comprender su mecanismo de actuación. Para ello, la memoria de tesis está comprendida por varios capítulos que serán brevemente descritos a continuación:

Capítulo I. Introducción.

En este capítulo se describen el estado del arte, los materiales y componentes de los compuestos de forma generalizada, el modelo clásico de reforzamiento con las diferentes contribuciones al mismo y, por último, la caracterización dinámico-mecánica en función de la temperatura y su relación con las posibles propiedades del compuesto en su uso real.

Capítulo II. Sistema experimental.

En él se describen los materiales, procedimientos, equipos y ensayos de caracterización que se han empleado a lo largo del desarrollo de la investigación. El procesamiento de los compuestos se lleva a cabo mediante dos diferentes equipos: uno abierto y otro de cámara cerrada. Los compuestos obtenidos son caracterizados mediante diferentes ensayos; lo que permite evaluar su comportamiento dinámico-mecánico en respuesta a un modo de excitación.

Capítulo III. Efecto de la carga reforzante laminar sobre un compuesto reforzado con sílice: experimentos y modelo teórico de una red híbrida de reforzamiento.

Se centra en el estudio de la morfología estructural de la red reforzante de sílice en un compuesto reforzado; y sus cambios morfológicos tras la incorporación de una pequeña cantidad de aditivo laminar hinchado. El estudio se lleva a cabo mediante el análisis de los resultados mecánicos de los compuestos. El diseño experimental planteado, sus resultados y el análisis de los mismos permiten argumentar la posible existencia de una red híbrida de carga reforzante. La evaluación de la floculación en el modelo permite dar una explicación a la reducción de la dimensión fractal debido a la presencia de las láminas en la red de sílice. De esta manera, los resultados experimentales obtenidos, tanto en esta investigación como los obtenidos previamente¹⁻³, pueden ser explicados mediante el modelo propuesto. Dentro de la metodología experimental, es preciso destacar el procedimiento de mezcla basado en diluciones a partir de “mezclas madre” con concentraciones límites. Procedimiento de mezcla que permite obtener resultados con mayor reproducibilidad y repetitividad en un amplio rango de concentraciones; y que permite, además, tener un nivel de dispersión de láminas/sílice constante en todos los compuestos. La relación entre cargas reforzantes puede ser modificada mediante la incorporación de diferentes cantidades de silicato laminar hinchado, como en el trabajo previo², o mediante el incremento del espacio interlaminar que permita obtener un mayor rendimiento de exfoliación.

Capítulo IV. Incremento del espacio interlaminar del octosilicato: estudio de los diferentes efectos producidos por la sustitución de CTA⁺ por ZHT⁺.

En el trabajo previamente comentado¹, también se notificó que para tener un rendimiento adecuado del compuesto aditivado, es preciso tener un número elevado de

láminas individuales, es decir, un mejor rendimiento de exfoliación durante el procesado del compuesto. Una vía para obtener el número elevado de láminas individuales es incrementando la cantidad de aditivo añadido². Por lo tanto, en este trabajo se explota otra vía para incrementar el estado de exfoliación del aditivo que se basa en la sustitución de la molécula responsable del hinchamiento por otra molécula que genere un hinchamiento mayor del silicato laminar. En este capítulo se evalúan las propiedades finales de los compuestos aditivados con silicato laminar hinchado, tras la sustitución catiónica de los iones con una sola cadena hidrogenocarbonada por cationes con dos cadenas hidrogenocarbonadas del espacio interlaminar. Otro punto a favor del nuevo surfactante es su menor impacto medioambiental⁴. Pese a ello, la adición del silicato hinchado con el nuevo surfactante tiene efectos negativos sobre el procesado del compuesto; y por lo tanto, también sobre las propiedades finales del mismo. Una solución a los efectos adversos es la modificación del procedimiento de mezcla inicial. Los mismos efectos adversos pueden ser estudiados mediante agentes de acoplamiento con reactividad diferente. En otro apartado se evalúa la influencia del nuevo surfactante sobre los principales componentes del compuesto por separado: la matriz de caucho en sí, el caucho reforzado con sílice y el caucho reforzado con sílice y silicato laminar sin hinchar. Así mismo, y unido al apartado anterior, se evalúa su influencia sobre un compuesto reforzado con sílice y con una cantidad de sílice adicional, proporcional a la cantidad de aditivo laminar en base seca. Por último, en el apartado final se evalúan los compuestos aditivados con silicato laminar sintético hinchado, con menor contenido en surfactante que los anteriormente evaluados.

Capítulo V. Resultados destacados y conclusiones

En este capítulo se recogen los resultados más destacados, junto con las conclusiones más importantes del trabajo desarrollado.

- ✓ Se ha confirmado experimentalmente el factor exponencial pronosticado por la teoría CCA, que refleja la heterogeneidad fractal de la red reforzante en el caso de partículas esféricas por encima del punto de percolación (Cap. III).
- ✓ Se ha determinado experimentalmente también el factor exponencial para los sistemas con partículas esféricas aditivados con cargas laminares; indicando un valor más bajo en comparación con el sistema sin aditivar (Cap. III).
- ✓ Se han deducido los valores de las heterogeneidades fractales de los compuestos aditivados, a partir del factor exponencial obtenido experimentalmente (Cap. III).
- ✓ Se ha deducido, a partir de la reducción del tiempo estimado para la floculación de la carga, que la adición de las cargas laminares de gran tamaño, promueven o facilitan la floculación o agregación de las partículas esféricas (Cap. III).
- ✓ El procedimiento de mezcla ha tenido que ser modificado en varias ocasiones para reducir los efectos adversos obtenidos durante el procesado y la caracterización de los compuestos (Cap. IV).
- ✓ El efecto adverso producido por el nuevo surfactante ha sido evaluado mediante agentes de acoplamientos con reactividad diferentes (Cap. IV).
- ✓ La presencia del silicato laminar con el surfactante en su espacio interlaminar, en concentraciones elevadas y con elevado contenido de surfactante, es el principal responsable de los efectos observados en el procesado y caracterización de los compuestos (Cap. IV).

- ✓ La incorporación de cantidades crecientes de surfactante sobre un compuesto con carga reforzante parecen indicar un recubrimiento sistemático de la superficie de la sílice por parte de las moléculas (Cap. IV).
- ✓ Finalmente, las propiedades de los compuestos aditivados con silicato laminar, con menor contenido en surfactante, fueron mejoradas en comparación con los compuestos de referencia sin aditivar y los compuestos aditivados con mayor contenido en surfactante. Por lo tanto, las láminas de silicato empleadas, junto con el adecuado control en la cantidad de surfactante, indican resultados aparentemente prometedores.

Capítulo VI. Anexos

Descripción de los diferentes anexos generados durante la investigación, y que pueden facilitar la comprensión o justificación de ciertas afirmaciones.

Referencias:

1. J. G. Meier. Synthetic layered Silicates as Filler Additives: Synergies in Tire Tread Compounds. *KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe* 46–53 (2013).
2. Martínez Falcón, M. Preparación y caracterización de materiales compuestos silicato-caucho a partir de silicatos laminares. Universidad de Zaragoza (2014).
3. J. G. Meier. The silanization reaction of an organically modified synthetic layered silicate and its use as synergistic filler additive for tire tread compounds. (ECCMR IX - Prague). (2015).
4. *European Union Risk Assessment Report, DODMAC (2HT)*. (Institute for Health and Consumer Protection, 2009).